

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003)

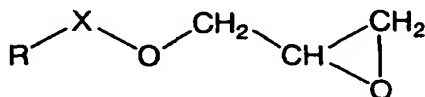
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/082947 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08G 59/62, (NAITOH, Shigeki) [JP/JP]; 〒305-0045 茨城県 つくば市 梅園 2-2 4-2 8 Ibaraki (JP).  
C08L 63/00, C09J 163/00, C08J 7/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03702 (74) 代理人: 榎本 雅之, 外(ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区 四丁目 5 番 3 3 号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 26 日 (26.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) 優先権データ:  
特願2002-90986 2002 年 3 月 28 日 (28.03.2002) JP  
特願2002-193077 2002 年 7 月 2 日 (02.07.2002) JP  
特願2002-253217 2002 年 8 月 30 日 (30.08.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区 北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 藤木 徹 (FUJIKI, Toru) [JP/JP]; 〒560-0051 大阪府 豊中市 永楽荘 1-4-2 2 Osaka (JP). 森 俊樹 (MORI, Toshiki) [JP/JP]; 〒305-0005 茨城県 つくば市 天久保 2-1 3-1 0-1 0 6 Ibaraki (JP). 井山 浩輔 (IYAMA, Hironobu) [JP/JP]; 〒569-0066 大阪府 高槻市 中川町 3-2 6 Osaka (JP). 内藤 茂樹
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND ADHESIVE FILMS

(54) 発明の名称: 熱硬化性樹脂組成物及び接着性フィルム



(1)

from the group consisting of alkylphenolic novolaks, adducts of aliphatic polymers having double bonds with phenol, and adducts of alicyclic polymers having double bonds with phenol, and (B) an epoxy-containing ethylenic copolymer obtained by polymerizing the components (b<sub>1</sub>) and (b<sub>2</sub>): (b<sub>1</sub>) ethylene and/or propylene, and (b<sub>2</sub>) a monomer represented by the general formula (1): (1) wherein R is a hydrocarbon group having 2 to 18 carbon atoms and a double bond, at least one hydrogen atom of which group may be replaced by halogen, hydroxyl, or carboxyl; and X is a single bond or carbonyl.

(57) Abstract: A thermosetting resin composition comprising the following components (A) and (B); an adhesive comprising the thermosetting resin composition and an organic solvent and/or water; and adhesive films comprising the thermosetting resin composition: (A) at least one phenolic resin selected

[続葉有]

WO 03/082947 A1



## (57) 要約:

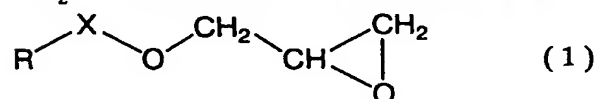
本願発明は、下記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含有する熱硬化性樹脂組成物、該熱硬化性樹脂組成物と有機溶媒及び／又は水とを含有する接着剤、及び該熱硬化性樹脂組成物を含有する接着性フィルムを提供する。

（Ａ）成分：アルキルフェノールノボラック、二重結合を含む脂肪族重合体のフェノール付加物、及び二重結合を含む脂環式重合体のフェノール付加物からなる群から選ばれる少なくとも１種のフェノール樹脂

（Ｂ）成分：下記（ $b_1$ ）と（ $b_2$ ）とを重合して得られるエポキシ基含有エチレン系共重合体

（ $b_1$ ）エチレン及び／又はプロピレン

（ $b_2$ ）下記式（１）で表される単量体



（式中、Rは二重結合を有する炭素数２～１８の炭化水素基を表し、該炭化水素基の水素原子の少なくとも１個は、ハロゲン原子、水酸基またはカルボキシル基で置換されていてもよい。Xは単結合又はカルボニル基を表す。）

## 明 細 書

## 熱硬化性樹脂組成物及び接着性フィルム

技術分野

- 5      本発明は、フェノール樹脂と、エポキシ基含有エチレン系共重合体とからなる熱硬化性樹脂組成物、該組成物から得られる接着性フィルム及び該接着性フィルムと被着体とを積層し、熱硬化して得られる積層体に関する。

背景技術

- 10      近年、電気・電子部品の分野では、軽薄、短小化が進められており、半導体封止材料、太陽電池やEL（エレクトロルミネセンス）ランプなどの電子部品封止材料、集積回路／基板間のダイボンディングシート、基板間の層間絶縁層などの電気・電子部品用接着剤としては、ハンダ等に対する耐熱性（以下、ハンダ耐熱性という）に加え、低弾性率、薄膜化が求められている。そして、電気・電子部品の製造工程を簡略化するために、接着剤の硬化前の形態としては、ドライフィルム状である  
15      ことが求められている。

- 一方、アルキル基を有しないフェノールとホルムアルデヒドとから得られるフェノールノボラックに、エポキシ基含有エチレン系共重合体を混合して得られる熱硬化性樹脂組成物が脆性破損に対して強靱な硬化物を与えることが特開昭53-12  
20      6053号公報に開示されている。

- 本発明者らは、アルキル基を有しないフェノールとホルムアルデヒドとから得られるフェノールノボラックを用い、これにエポキシ基含有エチレン系共重合体を混合して得られた組成物を得、有機溶媒に溶解したのち、支持基材に塗布し、乾燥して得られた接着性フィルムについて検討した。すると、該接着性フィルムは不透明  
25      であり、フィルム加工性が十分ではないことが判明した。また、該接着性フィルムに被着体として電気・電子部品を積層し熱硬化して接着したところ、得られた積層体のハンダ耐熱性が不十分であることも判明した。

発明の開示

本発明の目的は、フィルム加工性及びハンダ耐熱性に優れた接着性フィルムを与える熱硬化性樹脂組成物を提供することである。

本発明者らは、特定のフェノール樹脂とエポキシ基含有エチレン系共重合体とを含有する熱硬化性樹脂組成物が、かかる課題を解決し得ることを見出した。

すなわち、本発明は以下の発明に関する。

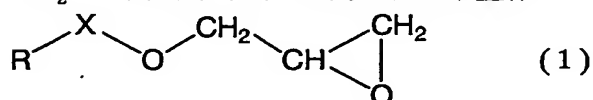
<1> 下記(A)成分及び(B)成分を含有する熱硬化性樹脂組成物。

(A)成分：アルキルフェノールノボラック、二重結合を含む脂肪族重合体のフェノール付加物、及び二重結合を含む脂環式重合体のフェノール付加物からなる群から選ばれる少なくとも1種のフェノール樹脂

(B)成分：下記(b<sub>1</sub>)と(b<sub>2</sub>)とを重合して得られるエポキシ基含有エチレン系共重合体

(b<sub>1</sub>) エチレン及び／又はプロピレン

(b<sub>2</sub>) 下記式(1)で表される単量体



(式中、Rは二重結合を有する炭素数2～18の炭化水素基を表し、該炭化水素基の水素原子の少なくとも1個は、ハロゲン原子、水酸基またはカルボキシル基で置換されていてもよい。Xは単結合又はカルボニル基を表す。)

<2> アルキルフェノールノボラックが、炭素数2～20のアルキル基置換フェノールとホルマリンとの縮合物である<1>に記載の熱硬化性樹脂組成物。

<3> (b<sub>2</sub>)に由来する構造単位の含有量が(B)成分100重量部に対して、1～30重量部である<1>または<2>に記載の熱硬化性樹脂組成物。

<4> (B)成分が、(b<sub>1</sub>)と(b<sub>2</sub>)と下記(b<sub>3</sub>)とを重合して得られる共重合体である<1>～<3>のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

(b<sub>3</sub>)：エチレンと共重合可能な官能基を有し、エポキシ基と反応し得る官能基を有しない単量体であって、(b<sub>1</sub>)及び(b<sub>2</sub>)のいずれとも異なる単量体

<5> (b<sub>1</sub>)に由来する構造単位の含有量が、(B)成分100重量部に対し、30～75重量部である<1>～<4>のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

<6> (A) 成分及び (B) 成分の重量比率が、 $(A) / (B) = 4 / 96 \sim 50 / 50$ である<1>～<5>のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

<7> さらに、(C) 成分を含有する<1>～<6>のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

5 (C) 成分：酸化防止剤

<8> (C) 成分が、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤である<7>に記載の熱硬化性樹脂組成物。

10 <9> <1>～<8>のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物と下記 (D) 成分とを含有する接着剤。

(D)：有機溶媒及び／又は水

<10> (D) 成分 100 重量部に対する (A) 成分及び (B) 成分合計重量が 10～150 重量部である<9>に記載の接着剤。

15 <11> <1>～<8>のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を含有する接着性フィルム。

<12> <9>または<10>に記載の接着剤を支持基材に塗布し、乾燥することにより得られる<11>に記載の接着性フィルム。

<13> 押出成形することにより得られる<11>に記載の接着性フィルム。

20 <14> <11>～<13>のいずれかに記載の接着性フィルムを、さらに電子線照射することにより得られうる接着性フィルム。

<15> 電子線照射が複数回行われることにより得られうる<14>に記載の接着性フィルム。

<16> <11>～<15>のいずれかに記載の接着性フィルムと被着体とを積層し、熱硬化することにより得られうる積層体。

25

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の熱硬化性樹脂組成物（以下、本組成物と記す。）は、前記した (A) 成分及び (B) 成分を含有することの特徴とする。

本発明で用いられる（A）成分は、アルキルフェノールノボラック、二重結合を含む脂肪族重合体のフェノール付加物、及び、二重結合を含む脂環式重合体のフェノール付加物からなる群から選ばれる少なくとも1種のフェノール樹脂である。

ここで、アルキルフェノールノボラックとは、フェノールに結合した水素原子の  
5 少なくとも1個が炭素数2～20のアルキル基で置換されたフェノール、いわゆるアルキルフェノールと、炭素数1～4程度のアルデヒドとの縮合物である。

アルキル基としては、例えば、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、脂環式アルキル基などが挙げられ、具体的には、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデカニ  
10 ル基、n-オクタデシル基、n-ドデシル基などの直鎖状アルキル基；イソプロピル基、t-ブチル基、エチルヘキシル基などの分岐状アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの脂環式アルキル基などが挙げられる。

アルキル基としては、中でも、炭素数4～18程度のアルキル基が好ましい。

アルキルフェノールにおけるアルキル基の数は通常1～2であり、好ましくは1  
15 である。

炭素数1～4程度のアルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、グリオキザール、グルタルアルデヒド、グリオキシル酸、パラホルムアルデヒドなどの炭素数1～4程度のアルデヒドが挙げられ、中でもホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、パラホルムアルデヒドが好ましく、とりわ  
20 け、ホルムアルデヒドが好適である。

本組成物を用いて最終的に得られる硬化物において（A）成分由来のものと（B）成分由来のものが相溶性を示す（分離しない）限り、アルキルフェノールノボラックには、無置換のフェノール基を含有していてもよいが、フェノールノボラックとして無置換のフェノール基を実質的に含有しないことが好ましい。

25 アルキルフェノールノボラックは、通常、アルキルフェノールに由来する構造単位を2～5程度有するフェノールノボラックを主成分とするものである。

アルキルフェノールノボラックは商業的に入手可能であり、かかるアルキルフェノールノボラックを用いることができる。商業的に入手可能なアルキルフェノール

ノボラックとしては、例えば、「ヒタノール 1501（登録商標）」（日立化成（株）製）、「タッキロール 101（登録商標）」（田岡化学工業（株）製）、「タマノール 7508（登録商標）」（荒川化学工業（株）製）などが挙げられる。

二重結合を含む脂肪族重合体のフェノール付加物は、ポリブタジエンなどの共役ジエン化合物の単独重合物や、 $\alpha$ -オレフィンと共役ジエン化合物との共重合物などの二重結合を含む脂肪族重合体に、フェノール、クレゾール、レゾルシン、前記アルキルフェノール等のフェノール類を反応させたものである。フェノール類としては、中でもフェノールが好適である。

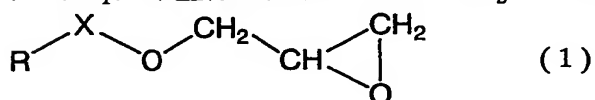
二重結合を含む脂肪族重合体のフェノール付加物として、例えば、日石特殊フェノール樹脂「PP」シリーズ（日本石油化学（株）製）、日石特殊フェノール樹脂「DPP」シリーズ（日本石油化学（株）製）、日石特殊フェノール樹脂「DPA」シリーズ（日本石油化学（株）製）などが商業的に入手可能であり、かかる商業的に入手可能なものを用いることができる。

二重結合を含む脂環式重合体のフェノール付加物は、セスキテルペンなどのテルペン系樹脂などの二重結合を含む脂環式重合体にフェノール類を反応させたものである。付加されるフェノール類としては、フェノールが好適である。

二重結合を含む脂環式重合体のフェノール付加物として例えば、「YP-90LL」（ヤスハラケミカル（株）製）などが商業的に入手可能であり、かかる商業的に入手可能なものを用いることができる。

二重結合を含む脂環式重合体のフェノール付加物としては、ポリブタジエンとテルペン系樹脂との混合物等にフェノール類を反応させたものなども含まれる。

本発明に用いられる（B）成分は、（ $b_1$ ）エチレン及び／又はプロピレン（以下、（ $b_1$ ）単量体と記す。）と、（ $b_2$ ）下記式（1）



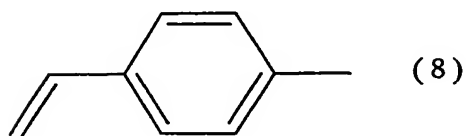
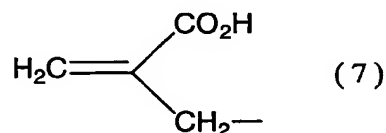
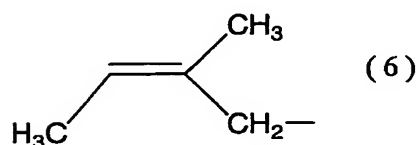
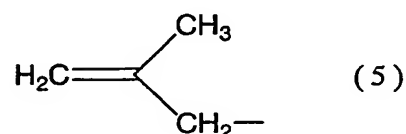
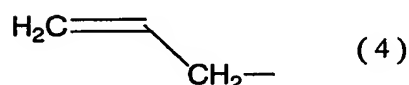
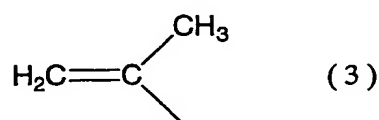
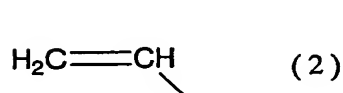
（式中、Rは二重結合を有する炭素数2～18の炭化水素基を表し、該炭化水素基の水素原子の少なくとも1個は、ハロゲン原子、水酸基またはカルボキシル基で置

換されていてもよい。Xは単結合又はカルボニル基を表す。)

で表される単量体(以下、 $(b_2)$ 単量体と記す。)とを重合して得られるエポキシ基含有エチレン系共重合体である。

中でも、 $(b_1)$ 単量体としては、エチレンが好ましい。

- 5 式(1)における置換基Rとしては、例えば、下記式(2)～(8)などの置換基が挙げられる。



また、式(1)におけるXは、式(1)中の酸素原子と置換基Rが直接結合した単結合や、カルボニル基を表す。

$(b_2)$ 単量体を具体的に例示すれば、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、及びスチレン-*p*-グリシジルエーテル等の不飽和グリシジルエーテルならびにグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート及びイタコン酸グリシジルエステル等の不飽和グリシジルエステル等が挙げられる。

$(b_2)$ 単量体に由来する構造単位の含有量は、(B)成分100重量部に対して

、通常 1 ～ 30 重量部程度である。(b<sub>2</sub>) 単量体に由来する構造単位が 1 重量部以上であると、得られる接着性フィルムの接着性が向上する傾向にあることから好ましく、30 重量部以下であると、接着性フィルムの機械的強度が向上する傾向にあることから好ましい。

- 5      また、(b<sub>1</sub>) に由来する構造単位の含有量としては、(B) 成分 100 重量部に  
対し、30 ～ 99 重量部程度であることが好ましい。

例えば (b<sub>1</sub>) 単量体及び (b<sub>2</sub>) 単量体に加えて、(b<sub>1</sub>) 単量体及び (b<sub>2</sub>) 単  
量体のいずれとも異なる単量体であって、ビニル基、アルキレン基などのエチレン  
と共重合可能な官能基を有する単量体（以下、(b<sub>3</sub>) 単量体という）を重合させる  
10      ことにより、(B) 成分は (b<sub>1</sub>) 単量体に由来する構造単位及び (b<sub>2</sub>) 単量体に  
由来する構造単位に加えて (b<sub>3</sub>) 単量体に由来する構造単位を含有していてもよい。  
尚、(b<sub>3</sub>) 単量体には、カルボキシル基 (-COOH) や酸無水物基 (-CO-O-CO-)  
などのエポキシ基と反応し得る官能基を実質的に含有してはならないが、  
エステル基はエポキシ基と反応しないので含有していてもよい。

- 15      (b<sub>3</sub>) 単量体の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリ  
ル酸 n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸  
t-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、  
メタクリル酸 n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n-ブチル  
、メタクリル酸 t-ブチル及びメタクリル酸イソブチル等の炭素数 3 ～ 8 程度のア  
20      ルキル基を有する α, β-不飽和カルボン酸アルキルエステル；酢酸ビニル、酪酸  
ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、イソノナン  
酸ビニル、パーサチック酸ビニル等の炭素数 2 ～ 8 程度のカルボン酸のビニルエス  
テル；1-ブテン、イソブテンなどの炭素数 4 ～ 20 程度の α-オレフィン；ブタ  
ジエン、イソプレン、シクロペンタジエンなどの炭素数 3 ～ 20 程度のジエン化合  
25      物；塩化ビニル、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルア  
ミド、メタクリルアミドなどの炭素数 2 ～ 20 程度のビニル化合物などが挙げられ  
る。

(b<sub>3</sub>) 単量体としては、中でも、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エ

チル、アクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸メチルが好適である。

- (b<sub>3</sub>) 単量体に由来する構造単位の含有量としては、(B) 成分 100 重量部に  
対して、通常、0~70 重量部程度であり、中でも、5~60 重量部程度が好まし  
い。この含有量が、70 重量部以下であると、高圧ラジカル法等により (B) 成分  
5 を容易に製造し得る傾向にあることから好ましい。

- (B) 成分は、ブロック共重合体、グラフト共重合体、ランダム共重合体、交互  
共重合体のいずれであってもよく、例えば、日本特許第 2632980 号公報 (対  
応米国特許第 5032459 号公報) 記載のプロピレン・エチレンブロック共重合  
体に (b<sub>2</sub>) をグラフトさせた共重合体、日本特許第 2600248 号公報記載のエ  
10 チレン・エポキシ基含有モノマー共重合体に  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステルを  
グラフトさせた共重合体等が挙げられる。

- 本発明における (B) 成分の製造方法としては、例えば、原料となる単量体を、  
エチレン及びラジカル発生剤の存在下に、500~4000 気圧程度、100~3  
00℃程度、適当な溶媒や連鎖移動剤の存在下又は不存在下に共重合させる方法；  
15 ポリエチレン系樹脂に (b<sub>2</sub>) 単量体などの原料となる単量体をラジカル発生剤とと  
もに混合し、押出機中で熔融グラフト共重合させる方法などが挙げられる。ここで  
、ポリエチレン系樹脂とは、(b<sub>1</sub>) の単独重合体、あるいは (b<sub>3</sub>) と (b<sub>1</sub>) とか  
らなる共重合体などである。

- 本発明の (B) 成分としては、JIS K7210 に準拠して測定した MFR (メルトフ  
20 ローレート) が、通常、190℃、2.16 kg 荷重条件下で 30~1000 g/10  
分程度であり、とりわけ 50~500 g/10 分程度であることが好ましい。MFR が  
30 以上の場合には得られる熱硬化性樹脂組成物の流動性が向上し、被着体の表面に  
凹凸部があってもそれを容易に埋め込む傾向にあることから好ましい。また、10  
00 以下の場合には、得られる熱硬化性樹脂組成物のハンダ耐熱性が向上する傾向  
25 にあることから好ましい。

(B) 成分は商業的に入手可能であり、例えば、「ボンドファースト (登録商標  
)」シリーズ (住友化学工業 (株) 製)、「セボルジョン G (登録商標)」シリー  
ズ (住友精化 (株) 製)、「レクスパール RA (登録商標)」シリーズ (日本ポリ

オレフィン（株）製）などの商業的に入手可能なものを使用することができる。

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、（Ａ）成分と（Ｂ）成分を混合してなるものであり、該熱硬化性樹脂組成物は、通常、（Ａ）成分と（Ｂ）成分とが相溶している

5 。

熱硬化性樹脂組成物における（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の重量比率としては、通常、（Ａ）／（Ｂ）＝４／９６～５０／５０程度である。

また、熱硬化性樹脂組成物には、（Ａ）及び（Ｂ）成分の硬化反応を促進させるため、アミン化合物、イミダゾール類、有機リン化合物などのエポキシ樹脂の硬化  
10 促進剤が含有されていてもよい。

本発明の熱硬化性樹脂組成物は（Ａ）成分、（Ｂ）成分に加えて（Ｃ）成分として酸化防止剤を含有することにより、該組成物をフィルム化した際に、「フィッシュアイ」と呼ばれる不均一な異物の発生を抑制したり、該組成物及び該組成物から得られる接着性フィルムの保管安定性が向上する傾向にあることから、（Ｃ）成分  
15 を含有することが好ましい。

（Ｃ）成分としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤等が挙げられる。酸化防止剤として２種類以上の酸化防止剤を組み合わせ使用してもよく、とりわけ、ゲル防止効果及び着色の観点からフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤及びイオウ系酸化防止剤  
20 のいずれも使用することが好適である。

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノール、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－エチルフェノール、  
２，６－ジシクロヘキシル－４－メチルフェノール、２，６－ジ－ｔ－アミル－４－メチルフェノール、２，６－ジ－ｔ－オクチル－４－ｎ－プロピルフェノール、  
25 ２，６－ジシクロヘキシル－４－ｎ－オクチルフェノール、２－イソプロピル－４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール、２－ｔ－ブチル－２－エチル－６－ｔ－オクチルフェノール、２－イソブチル－４－エチル－６－ｔ－ヘキシルフェノール、  
２－シクロヘキシル－４－ｎ－ブチル－６－イソプロピルフェノール、 $d1-\alpha$ －

トコフェロール、*t*-ブチルヒドロキノン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル  
 -6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-  
 ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノ  
 ール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'  
 5 ' -メチレンビス(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビ  
 ス[6-(1-メチルシクロヘキシル)-*p*-クレゾール]、2, 2'-エチリデ  
 ンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、  
 2, 2'-ブチリデンビス(2-*t*-ブチル-4-メチルフェノール)、2-*t*-  
 ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メ  
 10 チルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ペン  
 チルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート、1,  
 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン  
 、トリエチレングリコールビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロ  
 キシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオールビス[3-(3, 5  
 15 -ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2-チオジ  
 エチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピ  
 オネート]、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒド  
 ロキシ-ヒドロシンナミド)、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル  
 ホスホネートジエチルエステル、トリス(2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4  
 20 -*t*-ブチルベンジル)イソシアヌレート、トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4  
 -ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、トリス[(3, 5-ジ-*t*-ブチル-  
 4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、  
 トリス(4-*t*-ブチル-2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシア  
 25 2ヌレート、2, 4-ビス(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-  
 ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、テトラキス[メチレン-3  
 -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン  
 、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)テレフタレ  
 ート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-

4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、3, 9-ビス [1, 1-ジメチル-2- { $\beta$ -  
(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ  
} エチル] -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、2,  
2-ビス [4- (2- (3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナモ  
5 イルオキシ) ) エトキシフェニル] プロパン、 $\beta$ - (3, 5-ジ-t-ブチル-4-  
ヒドロキシフェニル) プロピオン酸ステアリルエステルなどが挙げられる。

これらの中では、 $\beta$ - (3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プ  
ロピオン酸ステアリルエステル、テトラキス [メチレン-3- (3, 5-ジ-t-  
ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、トリス (3, 5-ジ  
10 -t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリメ  
チル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)  
ベンゼン、dl- $\alpha$ -トコフェロール、トリス (2, 6-ジメチル-3-ヒドロキ  
シ-4-t-ブチルベンジル) イソシアヌレート、トリス [ (3, 5-ジ-t-ブ  
チル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル] イソシアヌレート、  
15 3, 9-ビス [1, 1-ジメチル-2- { $\beta$ - (3-t-ブチル-4-ヒドロキシ  
-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ} エチル] -2, 4, 8, 10-テト  
ラオキサスピロ [5, 5] ウンデカンが好ましい。

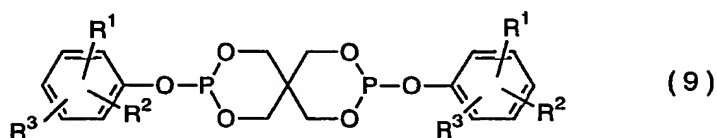
フェノール系酸化防止剤として、商業的に入手可能なフェノール系酸化防止剤を  
使用してもよく、かかる商業的に入手可能なものとしては、例えばイルガノックス  
20 1010 (Irganox 1010、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、イルガノッ  
クス1076 (Irganox 1076、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、イルガ  
ノックス1330 (Irganox 1330、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、イ  
ルガノックス3114 (Irganox 3114、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)  
、イルガノックス3125 (Irganox 3125、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ  
25 製)、スミライザーBHT (Sumilizer BHT、住友化学製)、シアノックス1790  
(Cyanox 1790、サイテック製)、スミライザーGA-80 (Sumilizer GA-80、住  
友化学製)、ビタミンE (エーザイ製) などが挙げられる。

フェノール系酸化防止剤として、2種類以上のフェノール系酸化防止剤を使用し

てもよい。

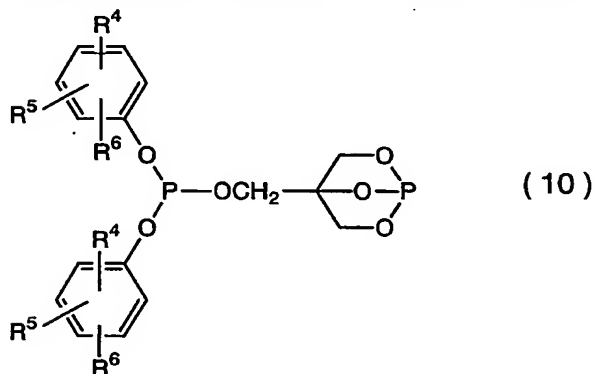
リン系酸化防止剤としては、例えばトリオクチルホスファイト、トリラウリルホ  
 スファイト、トリデシルホスファイト、(オクチル)ジフェニルホスファイト、ト  
 リス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイ  
 5 ト、トリス(ブトキシエチル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファ  
 イト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)  
 -1, 1, 3-トリス(2-メチル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)  
 ブタンジホスファイト、テトラ(C<sub>12</sub> ~ C<sub>15</sub> 混合アルキル)-4, 4'-イソ  
 プロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4, 4'-ブチ  
 10 リデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)ジホスファイト、トリス(3,  
 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホスファイト、トリス(モノ  
 ・ジ混合ノニルフェニル)ホスファイト、  
 水素化-4, 4'-イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、ビス(オク  
 チルフェニル)ビス[4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェ  
 15 ノール)]-1, 6-ヘキサンジオールジホスファイト、フェニル(4, 4'-  
 イソプロピリデンジフェノール)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステア  
 リルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス[4, 4'-イソプロピリデン  
 ビス(2-*t*-ブチルフェノール)]ホスファイト、ジ(イソデシル)フェニルホ  
 スファイト、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-*t*-ブチルフェノール)ビス  
 20 (ノニルフェニル)ホスファイト、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホス  
 ファフェナンスレン-10-オキサイド、ビス(2, 4-ジ-*t*-ブチル-6-メ  
 チルフェニル)エチルホスファイト、2-[ {2, 4, 8, 10-テトラ-*t*-  
 ブチルジベンズ[d, f][1, 3, 2]-ジオキサホスフェピン-6-イル} オ  
 キシ]-N, N-ビス[2-[ {2, 4, 8, 10-テトラ-*t*-ブチルジベンズ  
 25 [d, f][1, 3, 2]-ジオキサホスフェピン-6-イル} オキシ]エチル]  
 エタンアミン、6-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニ  
 ル)プロポキシ]-2, 4, 8, 10-テトラ-*t*-ブチルジベンズ[d, f][  
 1, 3, 2]-ジオキサホスフェピンなどが挙げられる。

また、ビス(ジアルキルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトエステルとしては、下記式(9)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～9程度のアルキル基等を表す。)

5    で示されるスピロ型化合物、又は、下記式(10)



(式中、 $R^4$ 、 $R^5$ 、及び $R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～9程度のアルキル基等を表す。)

で示されるケージ形化合物などが挙げられる。

このようなホスファイトエステルとしては、通常、式(9)と(10)の混合物  
10    が使用される。

ここで、 $R^1 \sim R^6$ がアルキル基の場合、分枝のあるアルキル基が好ましく、中でもt-ブチル基が好適である。

また、フェニル基における $R^1 \sim R^6$ の置換位置は、2, 4, 6位が好ましい。

ホスファイトエステルの具体例としては、ビス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられ、また、炭素とリンとが直接結合した構造を持つホスフォナイトとしては、例えば、テトラキス(2, 4-ジ-t  
15

ーブチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニレンジホスフォナイトなどの化合物が挙げられる。

リン系酸化防止剤として、商業的に入手可能なものを使用することもでき、例えばイルガフォス 168 (Irgafos 168、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、  
5 イルガフォス 12 (Irgafos 12、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、イル  
ガフォス 38 (Irgafos 38、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、アデカス  
タブ 329K (ADK STAB 329K、旭電化製)、アデカスタブ PEP 36 (ADK STAB P  
EP36、旭電化製)、アデカスタブ PEP-8 (ADK STAB PEP-8、旭電化製)、S a  
n d s t a b P - E P Q (クラリアント製)、ウェストン 618 (Weston 618、  
10 GE 製)、ウェストン 619G (Weston 619G、GE 製)、ウルトラノックス 626  
(Ultrinox 626、GE 製)、スミライザー GP (Sumilizer GP、住友化学製) など  
が挙げられる。

リン系酸化防止剤として、2種類以上のリン系酸化防止剤を使用してもよい。

リン系酸化防止剤の中では、トリス (2, 4 - ジー t - ブチルフェニル) ホスフ  
15 ァイト、テトラキス (2, 4 - ジー t - ブチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニレ  
ンジホスフォナイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 4 - ジー t - ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、2 - [ {2, 4, 8, 10 - テトラ - t - ブチルジベンズ [d, f] [1. 3. 2] - ジ  
20 オキサホスフェピン - 6 - イル} オキシ] - N, N - ビス [2 - [ {2, 4, 8,  
10 - テトラ - t - ブチルジベンズ [d, f] [1. 3. 2] - ジオキサホスフェ  
ピン - 6 - イル} オキシ] エチル] エタンアミン、6 - [3 - (3 - t - ブチルー  
4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロポキシ] - 2, 4, 8, 10 - テトラ  
- t - ブチルジベンズ [d, f] [1. 3. 2] - ジオキサホスフェピンが好まし  
い。

25 イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリルー、ジミリスチルー、ジステ  
アリルーなどのジアルキルチオジプロピオネート及びブチルー、オクチルー、ラウ  
リルー、ステアリルーなどのアルキルチオプロピオン酸の多価アルコール (例えば  
グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリト

ール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート)のエステル(例えばペンタエリスリルテトラキス-3-ラウリルチオプロピオネート)などが挙げられる。

さらに具体的には、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロ  
5 ピオネート、ジステアリルチオジブチレート、などが挙げられる。

これらの中では、ペンタエリスリルテトラキス-3-ラウリルチオプロピオネートが好ましい。

イオウ系酸化防止剤、商業的に入手可能なものを使用することもでき、例えば、スミライザーTPS (Sumilizer TPS、住友化学製)、スミライザーTPL-R (Su  
10 milizer TPL-R、住友化学製)、スミライザーTPM (Sumilizer TPM、住友化学製)、スミライザーTP-D (Sumilizer TP-D、住友化学製)などが挙げられる。

イオウ系酸化防止剤として、2種類以上のイオウ系酸化防止剤を使用してもよい。

アミン系酸化防止剤としては、例えば、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒ  
15 ドロキノリンの重合体、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-1, 4-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-1, 4-フェニレンジアミンなどが挙げられる。

本組成物における(C)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して、通  
20 常0.005~2重量部程度、好ましくは0.01~1重量部程度、さらに好ましくは0.05~0.5重量部程度である。

本組成物は、上記(A)成分と(B)成分を含有するものであり、その製造方法としては、例えば、(A)成分を一軸もしくは二軸のスクリュウ押し機、バンバ  
25 リーミキサー、ロール、各種ニーダー等で、通常、120℃~200℃程度で熔融混練し、(B)成分を混合する方法；(A)成分と(B)成分をドライブレンドして一軸もしくは二軸のスクリュウ押し機、バンバリーミキサー、ロール、各種ニーダー等で、通常、120℃~150℃程度で熔融混練する方法などが挙げられる。

。ここで、(B)成分が塊状の場合は、フェザーミル、奈良式粉碎機、エアーミル等の粉碎機で粉体状としてから混合することにより、熔融混練が簡素化されることから好ましい。

また、前記(C)成分を含有する本組成物を製造する場合には、(C)成分は(5 A)成分とともに熔融混練することが好ましい。

さらに、着色剤、無機フィラー、加工安定剤、耐候剤、熱安定剤、光安定剤、核剤、滑剤、離型剤、難燃剤、帯電防止剤等の添加剤を本組成物に含有させてもよい。

本組成物をソルダーレジストに供する場合、プリント配線板の表面の導体回路を(10 マスクするために、着色剤として、フタロシアニングリーン、カーボンブラックなどの色素、顔料等を通常、使用する。

本発明の接着性フィルム(以下、本接着性フィルムと記す。)は、本組成物が薄層状(フィルム状)の形態になっているものであり、その製造方法としては、例えば、(I)本組成物をTダイ押出機などでフィルム状に押出成形する方法、(II)本組成物をTダイ押出機などで支持基材にフィルム状に押出成形する方法、(III)(15 I)で得られたフィルムを支持基材に積層する方法、(IV)本組成物を有機溶媒及び/又は水に、溶解又は分散して得られる接着剤(以下、本接着剤と記す。)を、塗料の如く、被着体に塗布し、乾燥する方法、(V)本接着剤を支持基材上に塗布、乾燥する方法、などが挙げられる。中でも、電気・電子部品用には、(II)、(V)で得られる本接着性フィルムが好適である。

ここで、押出成形して得られるフィルムの製造方法(例えば、上記(I)及び(II)の製造方法)についてさらに説明すると、Tダイとチルロール間の距離(エアギャップ)は、通常、約10cm以下であり好ましくは約8cm以下、特に好ましくは約6cm以下である。エアギャップが10cm以下であるとフィルム切れや、(25 一般に「片肉」と呼ばれるフィルムの厚みがばらつく状態が抑制される傾向にあることから好ましい。

押出成形による方法において、本組成物は熔融混練され、押出成形されるが、該

溶融混練温度としては使用する樹脂の溶融温度以上で、120℃程度以下であることが好ましく、とりわけ、90℃～110℃程度の溶融混練温度が好適である。該溶融混練温度が120℃以下であると、得られる接着性フィルムの「フィッシュアイ」が低減される傾向にあることから、好ましい。

- 5 押出成形して得られる本接着性フィルムの厚みとしては、通常、5  $\mu\text{m}$ ～2 mm程度であり、好ましくは8  $\mu\text{m}$ ～1 mmである。

尚、支持基材としては、例えば、4-メチルー1-ペンテン共重合体からなるフィルムなどのポリオレフィン系フィルム、酢酸セルロースフィルム、熱硬化性樹脂組成物からなる層に接する面にシリコン系離型剤あるいはフッ素系離型剤が塗布された離型紙、離型ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムなどが挙げられる。

10

次に、前記した本接着性フィルムの製造方法の例示（IV）及び（V）に記載された本接着剤について説明する。

- 15 本接着剤は、本組成物および有機溶媒及び／又は水（以下、（D）成分という）を含有する。ここで有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メタノール、ブタノールなどのアルコール類、塩化メチレンなどの塩素化炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、石油エー
- 20 テルなどの脂肪族炭化水素などが挙げられる。

（D）成分としては、2種類以上の混合物であってもよい。

（D）成分が有機溶媒である場合、芳香族炭化水素及びケトン類が好適に用いられる。

- （D）成分として、水を使用する場合、（A）成分及び（B）成分を分散させ、
- 25 熱硬化性樹脂組成物としての保存安定性を向上させるために、部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールなどの乳化分散剤を併用することが好ましい。

本接着剤の製造方法としては、例えば、（A）成分及び（B）成分をそれぞれ（

D) 成分に溶解又は分散したのち、混合する方法、(A) 成分及び(B) 成分を一括して(D) 成分に溶解又は分散する方法、乳化重合によって(A) 成分及び/又は(B) 成分の水性エマルジョンを製造し、(A) 成分及び(B) 成分の乳化水溶液の混合物を製造する方法などが挙げられる。

- 5     本接着剤には、(C) 成分の他、例えば、無機フィラー、顔料、加工安定剤、耐候剤、熱安定剤、光安定剤、核剤、滑剤、離型剤、難燃剤、帯電防止剤等の添加剤を含有していてもよい。但し本組成物が無機フィラーを含有する場合、無機フィラーの含有量は(A) 成分及び(B) 成分の合計100重量部に対して70重量部以下が好ましい。

- 10    尚、本接着剤に用いられる(A) 成分及び(B) 成分のそれぞれ分子量としては、通常、接着剤として均一溶解することが可能で、しかも、塗布が可能な粘度を与える分子量である。

本接着剤を塗布し、乾燥して得られる本接着性フィルムの厚さとしては、約3  $\mu$ m程度以上であれば、接着性に優れる傾向があり、好ましくは3~100  $\mu$ m程度

- 15    、とりわけ好ましくは3~50  $\mu$ m程度である。

本接着剤における(A) 成分及び(B) 成分の合計重量としては、(D) 成分100重量部に対して、通常、10~150重量部である。(A) 及び(B) 成分の合計が10重量部以上であると、本組成物の支持基材に対する塗布性が優れる傾向にあり、(A) 成分及び(B) 成分の合計が150重量部以下の場合、(A) 成分

- 20    、(B) 成分及び(D) 成分からなる組成物の粘度が低下して、本接着剤を支持基材に塗布した際の塗布性に優れる傾向にあることから、好ましい。

本接着剤を用いる本接着性フィルムの製造方法として、より具体的には、リバースロールコーター、グラビアコーター、マイクロバーコーター、キスコーター、マイヤーバーコーター、エアナイフコーターなどのロールコーター、ブレードコーターなどを塗布したのち、そのまま静置したり、加熱送風オープンなどで乾燥する

- 25    方法などが挙げられる。

中でも、ロールコーターを用いて本接着性フィルムを製造すると、薄膜から厚膜に至るまで膜の厚さを容易に制御し得ることから好適である。

本接着性フィルムを被着体と積層したのち、熱硬化することにより得られる積層体の製造においては、本接着性フィルムを被着体と積層する前または積層後でかつ熱硬化前に、本接着性フィルムに電子線照射を行うことにより、熱硬化時における本  
5 接着性フィルムに由来する樹脂成分の流出による被着体のはみ出しを防止できるので好ましく、被着体と本接着性フィルムとを積層した後、熱硬化する前に電子線照射を行うと、前記樹脂のはみ出し防止効果に加えて、本接着性フィルムの耐熱性を向上させることができるので、より推奨される。

用いられる電子線は、電圧によって加速された電子の束であり、50～300 kV 程度  
10 の電圧で加速させる低エネルギー型電子線、300～5000 kV 程度の電圧で加速させる中エネルギー型電子線、5000～10000 kV 程度の電圧で加速させる高エネルギー型電子線に分類されるが、本発明において適用する場合には、通常、低エネルギー型電子線が用いられる。

電子加速器としては、例えば、リニアカソード型、モジュールカソード型、薄板  
15 カソード型、低エネルギー走査型などが挙げられる。

電子線の照射方法としては、例えば、窒素などの不活性ガス雰囲気下にて、押出成形して得られた本接着性フィルムおよび支持基材からなる積層体の支持基材で覆われていない片面のみに電子線を照射する方法；該積層体の支持基材で覆われた面に電子線を照射する方法；該積層体から支持基材を剥離して、本接着性フィルムの  
20 片面又は両面に電子線を照射する方法；該積層体から支持基材を剥離して、後述する被着体に予め積層したのち、電子線を照射する方法などが例示される。

所望の電子線量を1回で照射してもよいが、例えば、80 kGy程度以上の電子線を照射する場合、電子線照射後の接着性フィルムの外観を保持したり、電子線照射により接着性フィルムの架橋密度をより増加させるために、複数回、例えば2回  
25 程度、電子線を照射するのが好ましい。

電子線の合計照射線量は、通常、10～300 kGy程度、好ましくは、50～250 kGy程度である。照射線量が10 kGy以上であると、加熱接着時および熱硬化時にフィルムを圧延した際の被着体表面の隠蔽効果が向上する傾向があるこ

とから好ましく、300kGy以下の場合には、被着体の凹凸に従って接着性フィルムが埋め込まれ、密着性が向上する傾向にあることから好ましい。

本発明の積層体（以下、本積層体と記す。）は、本接着性フィルムを被着体と積  
5 層したのち、熱硬化してなる積層体である。前記した如く、熱硬化する前（被着体への積層前または後）に、予め本接着性フィルムを電子線照射しておくことが好ましい。

被着体は異なる2種類以上の被着体を用いてもよい。

本積層体の製造方法を支持基材が積層されている本接着性フィルムを具体例とし  
10 て説明すると、本接着性フィルムから支持基材を剥離し、本接着性フィルムの両面又は片面に被着体を積層したのち熱硬化する方法；本接着性フィルムの支持基材を積層していない面に被着体を積層したのち、接着性フィルムから支持基材を剥離し、必要に応じて、支持基材を剥離した面に該被着体とは異なる被着体を積層したのち熱硬化する方法；本接着性フィルムの支持基材を積層していない面と被着体とを  
15 積層し、熱硬化したのち、接着性フィルムから支持基材を剥離する方法などが挙げられる。

本積層体を製造するための熱硬化条件としては、100℃～350℃程度、好ましくは120～300℃程度、とりわけ好ましくは160～200℃程度にて、約10分～3時間程度保持させる条件が挙げられる。保持温度が100℃以上であるとハンダ耐熱性を得るまでの熱硬化時間が短縮される傾向にあるので好ましく、また、350℃以下であると本接着性フィルムの熱劣化が少なく好ましい。

また、熱硬化する際に、加熱可能なプレス機を用いて、0～6MPaで加圧してもよい。

本積層体に用いられる被着体の材料としては、例えば本接着性フィルムと接着し  
25 得る材料が挙げられる。具体的には、例えば、金、銀、銅、鉄、錫、鉛、アルミニウム、シリコンなどの金属、ガラス、セラミックスなどの無機材料；紙、布などのセルロース系高分子材料、メラミン系樹脂、アクリル・ウレタン系樹脂、ウレタン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、スチレン・アクリロニトリル系共重合体、ポリ

カーボネート系樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などの合成高分子材料等が挙げられる。

被着体の材料は、2種以上の材料からなる混合物や複合材料（composit material）であってもよい。また、本積層体が、異なる2つの被着体を本接着性フィルムを介して接着してなるものである場合、2つの被着体を構成する材料は、同じ種類の材料でも異なる種類の材料のいずれでもよい。

被着体の性状としては特に限定されないが、例えば、フィルム状、シート状、板状、繊維状などが挙げられる。

また、被着体は、必要に応じて、離型剤処理、メッキなどの被膜処理、本組成物以外の樹脂組成物からなる塗料による塗膜処理、プラズマやレーザーなどによる表面改質処理、表面酸化処理、エッチングなどの表面処理等を実施したものであってもよい。

被着体として、合成高分子材料及び金属の複合材料である集積回路、プリント配線板などの電子・電気部品等が好ましく用いられる。

15

以下に実施例を示して、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

（A）、（B）及び（D）成分は以下を使用した。なおMFR（メルトフローレート）はJIS-K7210に準拠し、190℃、2160g荷重の条件下で測定した値を示す。

20

#### <（A）成分>

A-1：田岡化学工業（株）製「タッキロール 101」、

炭素数11のアルキルフェノールに由来する構造単位を主成分とする

25

アルキルフェノールノボラック樹脂

A-2：荒川化学工業（株）製「タマノル 7508」、

アルキルフェノールノボラック樹脂

A-3：日本石油化学（株）製「PP-700-MX60」

液状ポリブタジエンのフェノール付加物、

60重量%キシレン/メチルエチルケトン溶液

A-4: 荒川化学工業(株)製「タマノル 759」、

アルキル基が置換されていないフェノールノボラック樹脂

5 A-5: 日本石油化学(株)製「PP-700-300」

液状ポリブタジエンのフェノール付加物

#### <(B) 成分>

B-1: 住友化学工業(株)製 エチレン-アクリル酸メチル-グリシジル

10 メタクリレート共重合体、

グリシジルメタクリレートに由来する構造単位の含有量

5.4重量%、

アクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量 26.9重量%、

(MFR=253 g/10分)

15 B-2: 住友化学工業(株)製 エチレン-アクリル酸メチル-グリシジル

メタクリレート共重合体、

グリシジルメタクリレートに由来する構造単位の含有量

11.2重量%、

アクリル酸メチルに由来する構造単位の含有量 26.2重量%、

20 MFR=230 g/10分

B-3: 住友化学工業(株)製 エチレン-グリシジルメタクリレート

共重合体、

グリシジルメタクリレートに由来する構造単位の含有量

18.0重量%、

25 (MFR=350 g/10分)

#### <(C) 成分>

C-1:  $\beta$ -(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン

酸ステアリルエステル

(フェノール系酸化防止剤、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製  
Irganox 1076)

C-2: トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト

5 (リン系酸化防止剤、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製  
Irgafos 168)

C-3: ペンタエリスリルテトラキス-3-ラウリルチオプロピオネート  
(イオウ系酸化防止剤、住友化学製 Sumilizer TP-D)

10 <(E) 成分: 硬化促進剤>

E-1: 四国化成工業 (株) 製「キュアゾール 2E4MZ」、  
2-エチル-4-メチルイミダゾール

(実施例 1~11 及び比較例 1)

15 接着剤を調製したのち、支持基材に接着剤を塗布し、乾燥して得られる接着性フ  
ィルムの製造例

(1) (A) 成分含有溶液 ((A) 成分と (D) 成分の混合物) の調製

<(A-1) 溶液の調製>

20 (A-1) 成分 20 重量部及びトルエン 80 重量部をフラスコに取り、80℃で  
保温しながら 1 時間攪拌溶解して、20 重量%の (A-1) 成分を含有したトルエ  
ン溶液を得た。

<(A-2) 溶液の調製>

25 (A-2) 成分 20 重量部及びアセトン 80 重量部をフラスコに取り、80℃で  
保温しながら 1 時間攪拌溶解して、20 重量%の (A-2) 成分を含有したアセト  
ン溶液を得た。

<(A-3) 溶液の調製>

(A-3) 成分 20 重量部及びメチルエチルケトン 80 重量部をフラスコに取り  
、80℃で保温しながら 1 時間攪拌溶解して、20 重量%の (A-3) 成分を含有

したメチルエチルケトン溶液を得た。

＜（Ａ－４）溶液の調製＞

市販されている６０重量％の（Ａ－４）成分を含有したキシレン／メチルエチルケトン溶液、ＰＰ－７００－ＭＸ６０を使用した。

5

（２）（Ｂ）成分含有溶液（（Ｂ）成分と（Ｄ）成分の混合物）の調製

＜（Ｂ－１）溶液の調製＞

（Ｂ－１）成分３０重量部及びトルエン７０重量部をフラスコに取り、８０℃で保温しながら１時間攪拌溶解して、３０重量％の（Ｂ）成分を含有したトルエン溶液を得た。

10

＜（Ｂ－２）溶液の調製＞

（Ｂ）成分３０重量部及びトルエン７０重量部をフラスコに取り、８０℃で保温しながら１時間攪拌溶解して、３０重量％の（Ｂ）成分を含有したトルエン溶液を得た。

15

（３）（Ｅ）成分含有溶液（（Ｅ）成分と（Ｄ）成分の混合物）の調製

＜（Ｅ－１）溶液の調製＞

（Ｅ－１）成分２０重量部及びトルエン８０重量部をフラスコに取り、８０℃で保温しながら１時間攪拌溶解して、２０重量％の（Ｅ－１）成分を含有したトルエン溶液を得た。

20

（４）接着剤の製造例

かくして得られた、（Ｄ）成分に溶解された（Ａ）成分（〔Ａ－１～Ａ－４〕）、（Ｄ）成分に溶解された（Ｂ）成分（〔Ｂ－１～Ｂ－２〕）及び（Ｄ）成分に溶解された（Ｅ）成分（〔Ｅ－１〕）を、（表１～３に記載の混合比率（固形分、重量部）で、室温にて１０分間攪拌・混合することにより、接着剤を得た。尚、混合比率（固形分、重量部）とは、（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｅ）成分のみの重量比を表し、（Ｄ）成分の重量比は反映されていない。また、混合比率（％）とは、

25

(D) 成分を含めた (A) ~ (E) の各成分の重量百分率を表す。

(5) 接着性フィルム（接着前）の製造例 1

上記 (4) によって得られた接着剤を、マイヤーバーコーターを用いて支持基材  
5 として離型ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (ユニチカ (株) 製「  
FF-50」、片面離型処理 PET フィルム、支持基材の厚さ  $50\mu\text{m}$ ) の離型  
処理面に塗布し、 $90^\circ\text{C}$  のオープンにて 3 分間乾燥させることにより、支持基材と  
接着剤層との 2 層からなる接着性フィルムを得た。なお、接着剤を塗布する量を調  
整することにより、接着剤層の厚さが  $4\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$  及び  $20\mu\text{m}$  の 3 種類の 2 層  
10 接着性フィルムを製造した。

(6) 接着性フィルム（接着前）の製造例 2

上記 (4) によって得られた接着剤を、マイヤーバーコーターを用いて支持基材  
としてポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (三菱化学 (株) 製「DI  
15 AFOIL T600E50 W07」、両面コート PET フィルム、支持基材の  
厚さ  $50\mu\text{m}$ ) の片面に塗布し、 $90^\circ\text{C}$  のオープンにて 3 分間乾燥させることによ  
り、PET フィルムおよび接着剤層との 2 層からなる接着性フィルムを得た。な  
お、接着剤を塗布する量を調整することにより、接着剤層の厚さが  $4\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$   
及び  $20\mu\text{m}$  の 3 種類の 2 層接着性フィルムを製造した。

20

(7) フィルム加工性

上記 (5) 及び (6) にて得られた 2 層接着性フィルムの接着性フィルム層の外  
観を目視にて観察した。結果を表 1 ~ 3 にまとめた。

尚、接着性フィルム外観観察の判定は下記の基準に従った。

25

◎ :  $20\mu\text{m}$  厚さのフィルム層で透明

○ :  $8\mu\text{m}$  厚さのフィルム層では透明、 $20\mu\text{m}$  厚さのフィルム層では不透明

△ :  $4\mu\text{m}$  厚さのフィルム層では透明、 $8\mu\text{m}$  厚さのフィルム層では不透明

× :  $4\mu\text{m}$  厚さの接着性フィルム層で不透明

(8) 積層体の製造例 1 及びハンダ耐熱試験

上記 (5) にて得られた、接着剤層の厚さが  $20\ \mu\text{m}$  の 2 層接着性フィルムの接着性フィルム層の面と、プリント配線板 (松下電工 (株) 製 片面銅張り積層板 R-1705 (FR4 プリント配線板)) の配線パターンの面とを積層し、ラミネーター (大成ラミネーター (株) 製「ファーストラミネーター VA-700」) を用いて上下ロール温度  $100^\circ\text{C}$ 、線圧  $14.5\ \text{kg/cm}$ 、速度  $0.5\ \text{m/分}$  の条件にて熱圧着した。続いて熱プレスを用いて  $100^\circ\text{C}$ 、 $2\ \text{MPa}$  の条件下、10 分間熱圧着した。さらに熱プレスを用いて  $180^\circ\text{C}$ 、 $2\ \text{MPa}$  の条件下、60 分間熱硬化させた後、積層体表面の離型 PET フィルムを剥がして積層体を得た。

<ハンダ耐熱試験>

得られた積層体を、タバイエスベック製 SOLDERABILITY TESTER EST-11 を用い、 $260^\circ\text{C}$  のハンダ浴へ 10 秒間浸漬した。これを 1 サイクルとして 6 サイクル繰返し後、表面外観を目視観察した。結果を表 1 ~ 3 にまとめた。

尚、ハンダ耐熱試験の判定は下記の基準に従った。

- : 熱硬化した接着剤層の外観に異常 (剥離、膨れ) がなく、ハンダもぐりがないもの
- × : 熱硬化した接着剤層の外観に異常 (剥離、膨れ) がある、又はハンダもぐりがあるもの

(9) 積層体の製造例 2 及び剥離試験

上記 (6) にて得られた  $20\ \mu\text{m}$  の 2 層接着性フィルムの接着性フィルム層の面と、樹脂付銅箔及びプリント配線板 (松下電工 (株) 製 片面銅張り積層板 R-1705 (FR4 プリント配線板)) の非配線パターンの面とを積層し、ヒートシールテスター (テスター産業 (株) 製「ヒートシールテスター TP-701-B」) を用いて上下バーから、 $180^\circ\text{C}$ 、 $0.1\ \text{MPa}$  (ゲージ圧力) の圧力で 60 分間ヒ-

- トシールし、積層体を得た。得られた積層体を温度 23℃、相対湿度 50% の条件下にて 1 時間状態調製した後、積層体から 10 mm 幅×100 mm 長さ（接着長さ 25 mm）の試験片を切り出し、温度 23℃、相対湿度 50% の条件下にて、剥離速度 50 mm/秒、剥離角度 90° で剥離試験を実施した。結果を表 1～3 にまとめた。
- 5

(表 1)

		実施例			
		1	2	3	4
混合 比率 (重量)	A-1 (部)	4	6	8	—
	A-2 (部)	—	—	—	8.8
	A-3 (部)	—	—	—	—
	A-4 (部)	—	—	—	—
	B-1 (部)	100	100	100	100
	B-2 (部)	—	—	—	—
	E-1 (部)	—	—	—	0.08
混合 比率 (%)	(A) 成分	1.1	1.7	2.1	2.3
	(B) 成分	28.3	27.5	26.8	26.5
	(D) 成分	70.6	70.8	71.2	71.2
	(E) 成分	—	—	—	0.0
剥離 試験	樹脂付銅箔 (N/10mm)	4.4	4.4	12.3	11.9
	FR4 (N/10mm)	14.1	13.3	16.4	12.3
ハンダ耐熱試験		○	○	○	○
フィルム加工性		◎	◎	◎	◎

(表 2)

		実施例			
		5	6	7	8
混合 比率 (重量)	A-1 (部)	—	—	—	—
	A-2 (部)	—	—	—	—
	A-3 (部)	18.8	18.8	25	31.3
	A-4 (部)	—	—	—	—
	B-1 (部)	100	100	100	100
	B-2 (部)	—	—	—	—
	E-1 (部)	—	1.88	—	—
混合 比率 (%)	(A) 成分	5.2	5.0	6.7	8.1
	(B) 成分	27.4	26.7	26.7	25.9
	(D) 成分	67.4	67.7	66.7	65.9
	(E) 成分	—	0.5	—	—
剥離 試験	樹脂付銅箔 (N/10mm)	9.6	6.9	29.4	37.9
	FR4 (N/10mm)	10.3	9.2	41.0	41.9
ハンダ耐熱試験		○	○	○	○
フィルム加工性		◎	◎	◎	◎

(表 3)

		実施例			比較例
		9	10	11	1
混合 比率 (重量)	A-1 (部)	—	—	—	—
	A-2 (部)	—	—	—	—
	A-3 (部)	12.5	18.8	25	—
	A-4 (部)	—	—	—	5
	B-1 (部)	—	—	—	100
	B-2 (部)	100	100	100	—
	E-1 (部)	—	—	—	—
混合 比率 (%)	(A) 成分	3.5	5.2	6.7	1.4
	(B) 成分	28.2	27.4	26.7	27.9
	(D) 成分	67.2	67.4	66.7	70.7
	(E) 成分	—	—	—	—
剥離 試験	樹脂付銅箔 (N/10mm)	5.4	7.1	7.0	13.0
	FR4 (N/10mm)	12.0	12.3	11.9	15.4
ハンダ耐熱試験		○	○	○	×
フィルム加工性		◎	◎	◎	×

## (実施例 12～14)

## 5 本組成物を押出成形して得られる接着性フィルムの製造例

## (1) &lt;製造例 1&gt;

B-3 (100部)、C-1 (0.1部)、C-2 (0.1部) 及び C-3 (0.05部) をドライブレンドし、Φ30mmの同方向二軸押出し機 (L/D=42) に供給し、120℃の温度下、180rpmのスクリュウ回転数、16Kg/時間

10 の供給速度にて熔融混練して得られたもの95部とA-1を5部とをドライブレンドし熱硬化性樹脂組成物を得た。続いて、(株)東洋精機製ラボプラストミルΦ2

0 mm押出し機T-ダイス付を用いて、押出し機シリンダー温度を100℃、T-ダイス温度を90℃、及びエアギャップは2 cmに設定した。上記熱硬化性樹脂組成物を上記押出し機を用いて、約50 μm厚みの接着性フィルムを作製した。

5 (2) <製造例2>

B-1 (100部)、C-1 (0.1部)、C-2 (0.1部)、C-3 (0.05部) 及びフェザーミルと奈良式粉碎機 (三回) にて粉碎したA-5 (10部) をドライブレンドし、Φ30 mmの同方向二軸押出し機 (L/D=42) に供給し、120℃の温度下、180 rpmのスクリー回転数、16 Kg/時間の供給速度  
10 にて熔融混練し熱硬化性樹脂組成物を得た。続いて、(株) 東洋精機製ラボプラス  
トミルΦ20 mm押出し機T-ダイス付を用いて、押出し機シリンダー温度を100℃、T-ダイス温度を90℃、及びエアギャップは2 cmに設定した。上記熱硬化性樹脂組成物を上記押出し機を用いて、約50 μm厚みの接着性フィルムを作製した。

15

(3) <製造例3>

A-5の量を25部とした以外は製造例2と同じ条件にて、約50 μm厚みの接着性フィルムを作製した。

押出成形して得られる接着性フィルムから得られる積層体の製造例及び剥離試験  
20 上からアルミ箔、補強材 (50 μm厚みのポリエチレンテレフタレートフィルム)、製造例1~3で得られた接着性フィルム、被着体 (銅箔付基板及びプリント配線板 (松下電工 (株) 製 片面銅張り積層板 R-1705 (FR4プリント配線板)) の非配線パターンの面) 及びアルミ箔を順次積層し、ヒートシールテスター (テスター産業社製) にて、上部より180℃、0.5 MPaの圧力で60分間保持し積  
25 層体の一部 (25 mm幅) を接着し、本発明の積層体を得た。

得られた積層体のアルミ箔を剥がし、温度23℃、湿度50%にて1時間静置した。その後、積層体を10 mm幅×100 mm長さ (接着長さ25 mm) に切り出し、温度23℃、湿度50%にて接着していない部分をつかみ、剥離速度50 mm

／秒、剥離角度  $90^\circ$  でピール剥離試験を実施した。

また、同様にして作成した積層体を前記と同様にハンダ耐熱試験に供した。

結果を表 4 に示す。

(表 4)

		実施例		
		1 2	1 3	1 4
混合 比率	A-1 (部)	5	—	—
	A-5 (部)	—	10	25
	B-3 (部)	95	100	100
	C-1 (部)	0.095	0.1	0.1
	C-2 (部)	0.095	0.1	0.1
	C-3 (部)	0.0475	0.05	0.05
剥離 試験	樹脂付銅箔 (N/10mm)	15.3	14.5	11.9
	FR4 基板 (N/10mm)	19.0	18.6	17.9
ハンダ耐熱試験		○	○	○
フィルム加工性		◎	◎	◎

5

(実施例 15)

(1) <支持基材に押出成形して得られる接着性フィルムの製造例>

エアギャップが 4 cm、 $\phi 40$ mm の T-ダイを備えた押出し機をシリンダー温度を  
 10 100℃、T-ダイ温度を 90℃ に設定した。続いて、B-1 (100 部)、C-  
 1 (0.1 部)、C-2 (0.1 部)、C-3 (0.05 部) 及びフェザーミルと  
 奈良式粉碎機 (三回) にて粉碎した A-2 (10 部) をドライブレンドし、 $\Phi 30$   
 mm の同方向二軸押出し機 ( $L/D=42$ ) に供給し、120℃ の温度下、180  
 rpm のスクリー回転数、16 Kg/時間の供給速度にて熔融混練した熱硬化性  
 15 樹脂組成物を、該押出し機にて熔融混練したのち、シリコン系離型剤が塗布された  
 ポリエチレンテレフタレートフィルム (ユニチカ製 SC-38) の離型剤が塗布さ

れた面に、該熱硬化性樹脂組成物を押出成形し、約10 $\mu$ m厚さの接着性フィルム層とポリエチレンテレフタレートフィルム層（支持基材層）との2層からなる接着性フィルムを得た。

5      (2) <積層体の製造例>

(1) で得られた2層接着性フィルムの接着性フィルム層に、被着体としてプリント配線板（松下電工製 両面銅張り積層板 R-1705）を積層し、支持基材の上から100℃、3MPa、10分の条件で熱圧着したのち、180℃、3MPa、60分の条件で熱硬化させて、積層体を得た。続いて、得られた積層体を温度23℃、湿度50%にて1  
10 時間静置した。その後、積層体を10mm幅×100mm長さに切り出し、温度23℃、湿度50%にて支持基材層をつかみ、剥離速度100mm/秒、剥離角度180°でピール剥離試験を実施した。剥離強度0.01N/cm以下で支持基材層は剥離したが、接着性フィルム層は剥離しなかった。また、同様にして作成した積層体を前記と同様にハンダ耐熱試験を実施したところ、接着性フィルム層の外観に  
15 異常（剥離、膨れ）は認められなかった。

(実施例16)

本組成物を押出成形した後、得られた成形物を電子線照射して得られる接着性フィルム  
の製造例

20      (1) <製造例>

B-3（100部）、C-1（0.1部）、C-2（0.1部）及びC-3（0.05部）をドライブレンドし、 $\Phi$ 30mmの同方向二軸押出し機（L/D=42）に供給し、120℃の温度下、180rpmのスクリュウ回転数、16Kg/時間の供給速度にて熔融混練して得られたもの100部とA-5を2.5部とをドライ  
25 ブレンドし、 $\Phi$ 30mmの同方向二軸押出し機（L/D=42）に供給し、140℃の温度下、180rpmのスクリュウ回転数、16Kg/時間の供給速度にて熔融混練して熱硬化性樹脂組成物を得た。次に、 $\Phi$ 40mm押出し機T-ダイ付を用いて、押出し機シリンダー温度を100℃、T-ダイ温度を90℃に設定し、離型

PETフィルム上に硬化性樹脂組成物を溶融押出ラミネーションすることで、接着性フィルム層（厚さ105 $\mu$ m）／離型PETフィルム層（厚さ38 $\mu$ m）の2層から構成される接着性フィルムを作製した。

- 5 続いて、岩崎電気（株）製、加速電圧100～200kV、照射線幅450mmの電子線照射装置を用い、前記2層接着性フィルムの接着性フィルム層の側を加速電圧200kVにて100kGyの電子線にて照射したのち、再び、同様の条件で2回目の電子線照射を実施し、接着性フィルム層の厚さが105 $\mu$ mの電子線処理2層接着性フィルムを得た。この電子線処理2層接着性フィルムは積層体の製造に供した。

10

## （2）積層体の製造例1及び剥離試験

- （1）で得られた電子線処理2層フィルムについて、接着性フィルム層と、銅板（JIS H 3100、タフピッチ銅、厚さ0.5mm）とを積層し、ラミネーター（大成ラミネーター（株）製「ファーストラミネーター VA-700」）を用いて上下ロール温度150℃、線圧14.5kg/cm、速度0.5m/分の条件にて熱圧着した。続いて積層体表面の離型PETフィルム層を剥がし、接着性フィルム層側にポリイミドフィルム（宇部興産（株）製 ユーピレックスS：厚さ50 $\mu$ m）を積層し、ヒートシールテスター（テスター産業社製）にて、上下より200℃、0.5MPaの圧力で10秒間ポリイミドフィルムをシール幅25mmにて熱圧着した。さらに得られた積層体を150℃のオープン中で2時間熱硬化することで剥離試験用積層体を得た。

20

得られた積層体から10mm幅の剥離試験用試験片を切り出し、50mm/分の剥離速度にて90度剥離を実施した。結果を表5に示す。

## 25 （3）積層体の製造例2及び流出性試験

（1）で得られた電子線処理2層接着性フィルムから直径6mm円の試験片を打ち抜き、離型PETを剥離除去した。得られた試験片をスライドガラス（厚さ1.5mm）と銅板（JIS H 3100、タフピッチ銅、厚さ0.5mm）との間

- に挟み、初期の試験片直径を計測した。ここで得られた値を熱圧着前の直径とした。得られた積層体をヒートシールテスター（テスター産業社製）にて、上下より 180℃、0.5 MPa の圧力で 10 秒間 25 mm 幅にて熱圧着し、得られた試験片の直径を測定した。ここで得られた値を熱圧着後の直径とした。得られた測定値より、下記式（I）を用いて接着性フィルムの樹脂成分が被着体からはみ出しやすさの指標である流出率を算出したところ、18%と低い流出性が示された。

$$[\text{流出率}(\%)] = \frac{[\text{熱圧着後の直径}] - [\text{熱圧着前の直径}]}{[\text{熱圧着後の直径}]} \times 100 \quad (\text{I})$$

（実施例 17～22）

- 10 実施例 16 における（A）成分（A-5）の使用量、電子線の照射量を表 5 に記載のとおりとした以外は実施例 16 と同様にして、2 層接着性フィルム、積層体を製造し、得られた積層体について、実施例 16 と同様に、剥離試験及び流出性試験を実施した。結果を実施例 16 とともに表 5 にまとめた。尚、実施例 22 は、電子線照射を 1 回のみ実施した。

(表 5)

		実施例						
		1 6	1 7	1 8	1 9	2 0	2 1	2 2
混合 比率 (部)	A-5	2.5	2.5	5	5	10	10	10
	B-3	100	100	100	100	100	100	100
	C-1	0.1	0.1	0.1	0.10	0.1	0.1	0.1
	C-2	0.1	0.1	0.1	1	0.1	0.1	0.1
	C-3	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
電子線 照射量	1 回目 (k G y)	100	110	100	110	100	110	200
	2 回目 (k G y)	100	110	100	110	100	110	—
剥離試験 (N/10mm)		14.6	20.3	11.3	9.2	4.9	3.8	4.2
フィルム加工性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
流出率 (%)		18	13	18	16	42	31	26

本発明の熱硬化性樹脂組成物と溶媒とからなる接着剤は、支持基材への塗布性、操作性、流動性及びフィルム加工性に優れる。

- 5 また、本発明の接着性フィルムは、薄膜においても接着性に優れ、さらに電子線を照射してなる接着性フィルムは、熱硬化の際に、樹脂分の流出が著しく抑制される。

さらに、これらの接着性フィルムに被着体を積層し熱硬化せしめると、接着性及びハンダ耐熱性に優れ、接着剤層が低弾性率である積層体を得られる。

- 10 このような優れた特性を利用して、本発明の積層体は、例えば、半導体封止材料、太陽電池やEL（エレクトロルミネセンス）ランプなどの電子部品封止材料、集積回路／基板間のダイボンディングシート及び基板間の層間絶縁層、プリント配線板のソルダーレジストなどに使用し得る。

## 請 求 の 範 囲

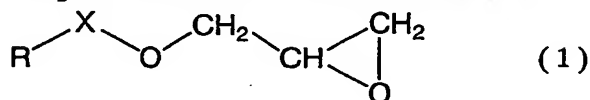
1. 下記 (A) 成分及び (B) 成分を含有する熱硬化性樹脂組成物。

(A) 成分：アルキルフェノールノボラック、二重結合を含む脂肪族重合体のフェノール付加物、及び二重結合を含む脂環式重合体のフェノール付加物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のフェノール樹脂

(B) 成分：下記 (b<sub>1</sub>) と (b<sub>2</sub>) とを重合して得られるエポキシ基含有エチレン系共重合体

(b<sub>1</sub>) エチレン及び／又はプロピレン

(b<sub>2</sub>) 下記式 (1) で表される単量体



(式中、R は二重結合を有する炭素数 2 ～ 18 の炭化水素基を表し、該炭化水素基の水素原子の少なくとも 1 個は、ハロゲン原子、水酸基またはカルボキシル基で置換されていてもよい。X は単結合又はカルボニル基を表す。)

2. アルキルフェノールノボラックが、炭素数 2 ～ 20 のアルキル基置換フェノールとホルマリンとの縮合物である請求の範囲第 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

3. (b<sub>2</sub>) に由来する構造単位の含有量が (B) 成分 100 重量部に対して、1 ～ 30 重量部である請求の範囲第 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

4. (B) 成分が、(b<sub>1</sub>) と (b<sub>2</sub>) と下記 (b<sub>3</sub>) とを重合して得られる共重合体である請求の範囲第 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

(b<sub>3</sub>) : エチレンと共重合可能な官能基を有し、エポキシ基と反応し得る官能基を有しない単量体であって、(b<sub>1</sub>) 及び (b<sub>2</sub>) のいずれとも異なる単量体

5. (b<sub>1</sub>) に由来する構造単位の含有量が、(B) 成分 100 重量部に対し、30 ～ 75 重量部である請求の範囲第 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

6. (A) 成分及び (B) 成分の重量比率が、(A) / (B) = 4 / 96 ～ 50 / 50 である請求の範囲第 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

7. さらに、(C) 成分を含有する請求の範囲第 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成

物。

(C) 成分：酸化防止剤

8. (C) 成分が、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤である請求の範囲第 7

5 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

9. 請求の範囲第 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物と下記 (D) 成分とを含有する接着剤。

(D)：有機溶媒及び／又は水

10 10. (D) 成分 100 重量部に対する (A) 成分及び (B) 成分合計重量が 100～150 重量部である請求の範囲第 9 項に記載の接着剤。

11. 請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物を含有する接着性フィルム。

12. 請求の範囲第 9 項に記載の接着剤を支持基材に塗布し、乾燥することにより得られる請求の範囲第 11 項に記載の接着性フィルム。

15 13. 押出成形することにより得られる請求の範囲第 11 項に記載の接着性フィルム。

14. 請求の範囲第 11 項に記載の接着性フィルムを、さらに電子線照射することにより得られうる接着性フィルム。

15. 電子線照射が複数回行われることにより得られうる請求の範囲第 14 項に記載の接着性フィルム。

20 16. 請求の範囲第 11 項または第 14 項に記載の接着性フィルムと被着体とを積層し、熱硬化することにより得られうる積層体。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03702

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G59/62, C08L63/00, C09J163/00, C08J7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G59/62, C08L63/00, C09J163/00, C08J7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 53-126053 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 02 November, 1978 (02.11.78), Claims & GB 1567375 A Claims & FR 2389653 A1	1-16
A	WO 02/00756 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.), 03 January, 2002 (03.01.02), Claims & JP 2002-212263 A Claims & JP 2002-317166 A & EP 1302496 A1	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
12 June, 2003 (12.06.03)Date of mailing of the international search report  
24 June, 2003 (24.06.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03702

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-20710 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., TLD.), 23 January, 1996 (23.01.96), Claims (Family: none)	1-16
A	JP 8-169936 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., TLD.), 02 July, 1996 (02.07.96), Claims (Family: none)	1-16
P,A	JP 2002-249551 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.), 06 September, 2002 (06.09.02), Claims (Family: none)	1-16
E,A	JP 2003-137969 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.), 14 May, 2003 (14.05.03), Claims (Family: none)	1-16

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G59/62, C08L63/00, C09J163/00, C08J7/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G59/62, C08L63/00, C09J163/00, C08J7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 53-126053 A(イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー)1978. 11. 02, 特許請求の範囲	1-16
A	& GB 1567375 A, クレーム & FR 2389653 A1 WO 02/00756 A1(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED)2002. 01. 03, クレーム	1-16
A	& JP 2002-212263 A, 特許請求の範囲 & JP 2002-317166 A & EP 1302496 A1	1-16
A	JP 8-20710 A(住友化学工業株式会社)1996. 01. 23, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 8-169936 A(住友化学工業株式会社)1996. 07. 02, 特許請求の範囲	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 06. 03

国際調査報告の発送日

24.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小林 均

4J

8016

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	(ファミリーなし) JP 2002-249551 A(住友化学工業株式会社)2002.09.06, 特許請求の 範囲(ファミリーなし)	1-16
EA	JP 2003-137969 A(住友化学工業株式会社)2003.05.14, 特許請求の 範囲(ファミリーなし)	1-16